

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10259246

PUBLICATION DATE : 29-09-98

APPLICATION DATE : 19-03-97

APPLICATION NUMBER : 09084745

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM CORP;

INVENTOR : ONO YASUSHI;

INT.CL. : C08G 63/85 C08G 63/60

TITLE : PRODUCTION OF AROMATIC POLYESTER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an aromatic polyester in high productivity in a shortened polycondensation time by improving catalytic activity in the liquid-phase polycondensation process.

SOLUTION: This aromatic polyester is obtained by (1) esterification or transesterification of a dicarboxylic acid component composed of an aromatic dicarboxylic acid or its diester derivative with an aliphatic diol component, and then (2) liquid-phase polycondensation of the above effluent under a reduced pressure, wherein a germanium compound, dissolved in an aqueous solution of at least one type of aliphatic oxycarboxylic acid selected from the group consisting of glycolic, lactic, malic and tartaric acids, is added in an optional stage before the liquid-phase polycondensation reaction starts.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-259246

(43)公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51)Int.Cl.⁹
C 0 8 G 63/85
63/60

識別記号

F I
C 0 8 G 63/85
63/60

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-84745

(22)出願日 平成9年(1997) 3月19日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 斎藤 良

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 小野 恭

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54)【発明の名称】 芳香族ポリエステルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体からなるジカルボン酸成分と脂肪族ジオール成分とのエステル化またはエステル交換反応を行った後、液相重縮合する際に、触媒活性を向上させることにより重縮合時間を短縮し生産性よく芳香族ポリエステルを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体からなるジカルボン酸成分と、脂肪族ジオール成分とのエステル化反応またはエステル交換反応を行い、次いで減圧下で液相重縮合反応を行って芳香族ポリエステルを製造する際に、上記液相重縮合反応開始までの任意の段階で、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸および酒石酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪族オキシカルボン酸の水溶液に溶解させたゲルマニウム化合物を添加することを特徴とする芳香族ポリエステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体からなるジカルボン酸成分と、脂肪族ジオール成分とのエステル化反応またはエステル交換反応を行い、次いで減圧下で液相重縮合反応を行って芳香族ポリエステルを製造する際に、上記液相重縮合反応開始までの任意の段階で、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸および酒石酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪族オキシカルボン酸の水溶液に溶解させたゲルマニウム化合物を添加することを特徴とする芳香族ポリエステルの製造方法。

【請求項2】脂肪族オキシカルボン酸がグリコール酸または乳酸であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリエステルの製造方法。

【請求項3】芳香族ポリエステルの構成するジカルボン酸成分に対する脂肪族オキシカルボン酸のモル比が、0.1～5モル%であることを特徴とする請求項1または2に記載の芳香族ポリエステルの製造方法。

【請求項4】ゲルマニウム化合物が二酸化ゲルマニウムであることを特徴とする請求項1～3に記載の芳香族ポリエステルの製造方法。

【請求項5】ゲルマニウム化合物中のゲルマニウム原子に対する脂肪族オキシカルボン酸のモル比が、10～200であることを特徴とする請求項1～4に記載の芳香族ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族ポリエステルの製造方法に関するものである。特に、重縮合反応に用いられるゲルマニウム触媒の性能向上に係るものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステルの工業的に製造する方法として、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのエステル化反応でオリゴマーを調製する直接エステル化法と、芳香族ジカルボン酸のジエステル誘導体と脂肪族ジオールとのエステル交換反応でオリゴマーを調製するエステル交換法とがあるが、いずれの場合も、触媒の存在下で、得られたオリゴマーを重縮合反応する必要がある。重縮合反応用の触媒としては、ゲルマニウム化合物が有効であり、中でも二酸化ゲルマニウムが特に有効である。しかしながら、芳香族ポリエステルの製造サイクルを短縮し生産効率を上げるためには、更なる触媒の性能向上が必要である。

【0003】従来、適当な化合物を存在させて、二酸化ゲルマニウムのグリコールに対する溶解性を高め、高濃度で安定な二酸化ゲルマニウムグリコール溶液を得る方法が開示されている。そのような化合物としては、例えば、シュウ酸アンモニウムやクエン酸アンモニウム等の

ような有機酸アンモニウム塩（特開平7-15755

4）や、シュウ酸のようなカルボン酸、またはクエン酸のようなオキシカルボン酸、またはそれらの塩（特開平7-292092）等がある。

【0004】しかしながら、これらの方法によって、確かに、二酸化ゲルマニウムの脂肪族ジオールへの溶解性を高めることは可能となったが、本質的に二酸化ゲルマニウムの触媒活性を高めるものではなく、従って、これらの方法では、重縮合反応にかかる時間を短縮することはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体からなるジカルボン酸成分と脂肪族ジオール成分とのエステル化またはエステル交換反応を行った後、液相重縮合する際に、触媒活性を向上させることにより重縮合時間を短縮し生産性よく芳香族ポリエステルの製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定の脂肪族オキシカルボン酸水溶液に溶解させたゲルマニウム化合物の存在下で液相重縮合を行うことにより、反応速度が向上し重縮合時間を短縮できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨は、芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体からなるジカルボン酸成分と、脂肪族ジオール成分とのエステル化反応またはエステル交換反応を行い、次いで減圧下で液相重縮合反応を行って芳香族ポリエステルの製造する際に、上記液相重縮合開始までの任意の段階で、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸および酒石酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪族オキシカルボン酸の水溶液に溶解させたゲルマニウム化合物を添加することを特徴とする芳香族ポリエステルの製造方法に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、芳香族ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体からなるジカルボン酸成分と、脂肪族ジオール成分とのエステル化またはエステル交換反応を行うことによりオリゴマーを調製し、その後減圧下で液相重縮合することにより得られる。

【0009】オリゴマーの製造方法としてエステル化法を選択する場合には、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを主たるモノマーとして使用する。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等があり、これらのうち少なくとも1種類を使用する。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサメチレンジオール等があり、これらのうち少なく

とも1種類を使用する。

【0010】製造方法としてエステル交換法を選択する場合には、芳香族ジカルボン酸ジエステルと脂肪族ジオールとを主たるモノマーとして使用する。芳香族ジカルボン酸ジエステルとしては、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等があり、これらのうち少なくとも1種類を使用する。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサメチレンジオール等があり、これらのうち少なくとも1種類を使用する。

【0011】また、得られるポリマーの改質を目的として、他の共重合成分を導入することもできる。他の共重合成分としては、ビスフェノールA等の芳香族ジオール成分、P-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、トリメリット酸等の3官能以上の芳香族ポリカルボン酸、あるいはそれらのエステル誘導体、グリセリン等の3官能以上の脂肪族ポリオール等が挙げられる。

【0012】本発明は、重縮合用の触媒として使用するゲルマニウム化合物を、特定の脂肪族オキシカルボン酸の水溶液に溶解させた溶液として反応系に添加することとを特徴とする。すなわち、本発明においては、ゲルマニウムの脂肪族オキシカルボン酸錯体が形成されることによって、重合活性の向上が達成されると推定する。つまり、単にゲルマニウム化合物と脂肪族オキシカルボン酸の存在下で、重縮合を行っても重合性は向上しない。重合性を向上させるような錯体を形成するためには、脂肪族オキシカルボン酸の分子構造が限定されるのである。

【0013】本発明において、ゲルマニウム化合物を溶解する脂肪族オキシカルボン酸は、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸および酒石酸からなる群より選ばれる。これらのうち少なくとも1種類を使用する。実際的には、取扱やすさ、入手のしやすさ、重合活性向上の点から見てグリコール酸か、乳酸が好ましい。光学異性体が存在する場合、d体とl体の比率は任意である。なお、ゲルマニウム化合物を溶解するために、脂肪族オキシカルボン酸水溶液を調製する際、脂肪族オキシカルボン酸の水に対する濃度は特に規定されない。

【0014】しかし、重合性が向上するような錯体を形成するためには、ゲルマニウム原子と脂肪族オキシカルボン酸のモル比を調整することが好ましい。モル比

(G) = 脂肪族オキシカルボン酸モル数 / ゲルマニウム原子数とすると、 $G = 10 \sim 200$ が好ましい。Gが10より小さいと、十分な効果が得られない。Gが200より大きいと、脂肪族オキシカルボン酸の添加量が増えるため、得られるポリマーの物性に悪影響を及ぼす。より好ましくは $G = 50 \sim 150$ である。

【0015】本発明において、脂肪族オキシカルボン酸の量は、ジカルボン酸成分に対する脂肪族オキシカルボン酸のモル比が、0.1モル%～5モル%であることが

好ましい。特に好ましくは、0.5モル%～2.5モル%である。脂肪族オキシカルボン酸は、カルボキシル基とヒドロキシ基を持っているため、重縮合によってその一部が共重合され、ポリマー鎖の中に導入される。そのため、脂肪族オキシカルボン酸の添加量が大きすぎると、得られるポリエステルの色調を悪化させたり、融点やガラス転移温度を変化させたりする。逆に脂肪族オキシカルボン酸が少なすぎると、触媒として含有されるゲルマニウム化合物の量が少なくなるために、重合速度が低下するので好ましくない。

【0016】液相重縮合反応の触媒として、上記脂肪族オキシカルボン酸水溶液に溶解させるべきゲルマニウム化合物としては、価格面、取扱やすさ等から、特に二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0017】ゲルマニウム化合物の添加量は、得られるポリマーに対して10ppm～200ppmが好ましく、より好ましくは30ppm～120ppmである。ゲルマニウム化合物の添加量が多すぎると、重合性が向上するものの、熔融熱安定性が悪化する。添加量が少ないと十分な重合性が得られない。

【0018】脂肪族オキシカルボン酸水溶液に溶解させたゲルマニウム化合物は、モノマー調合段階から重縮合反応開始までの任意の段階で添加することができ、反応系内に共存させて重縮合用触媒として使用することができる。液相重縮合は、触媒の存在下で、高温・高真空で進行する。従って、減圧・昇温を開始しても、無触媒では反応が殆ど進行しないので、重縮合反応開始後に添加するメリットはない。また、添加時の反応液温度が高すぎると、脂肪族オキシカルボン酸が熱劣化する恐れがあるので好ましくない。

【0019】本発明方法による芳香族ポリエステルの製造は、例えばポリエチレンテレフタレートの場合、常法に従い、概略次のようにして行われる。原料としてテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチル1モルに対してエチレングリコール1～5モルの割合で用いて、常圧下あるいは加圧下にて200～260℃の温度で、連続的に生成する水またはメタノールを除去しながら、エステル化反応またはエステル交換反応を行い、オリゴマーを得る。次に、オリゴマーを、270～290℃で溶融し、重縮合触媒の存在下、減圧下にてエチレングリコールおよび副生物を連続的に除去しながら、所望の重合度が得られるまで重縮合を行う。

【0020】上記のエステル化反応またはエステル交換反応の開始以前から重縮合反応開始までの任意の段階で、本発明方法の重縮合触媒である、脂肪族オキシカルボン酸水溶液に溶解させたゲルマニウム化合物を、上記いずれかの反応系に加えることができる。最も好ましい態様は、1)重縮合反応の開始直前の昇温および減圧を開始する前の重縮合反応容器への添加、2)エステル化反応またはエステル交換反応の終了後、反応液を重縮合

反応容器へ移送する途中の配管内での添加、および3) エステル化反応またはエステル交換反応の終了直前のエステル反応容器またはエステル交換反応容器への添加である。もちろん、エステル化反応またはエステル交換反応の開始以前に、ジカルボン酸成分および脂肪族ジオール成分のいずれか一方または両者の混合スラリーへの添加も不可能ではない。しかし、これらの場合には、ゲルマニウム化合物が不活性化する恐れがある。

【0021】本発明方法で液相重縮合された芳香族ポリエステルは、常法に従い、冷却固化されて、粉碎あるいは粒状化される。さらに固相重縮合を行って、重合度を上げて良い。得られる芳香族ポリエステルの溶融熱安定性を向上させるために、ヒンダードフェノール化合物やリン化合物等の安定化剤を加えても良い。また、必要に応じて、他の公知の熱可塑性樹脂、添加剤、充填剤等を、1種またはそれ以上、混練した組成物として、使用することもできる。

【0022】また、本発明方法で得られた芳香族ポリエステルは、従来の製造法により製造された芳香族ポリエステルと同様に、フィルム、シート、容器、包装材料、射出成形材料等の用途に有用である。

【0023】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。なお、実施例および比較例における粘度測定法は下記の通りである。

(粘度測定法) ポリマー試料を、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=50/50の混合溶媒に溶解させ、30℃でウベロデ型粘度管にて落下時間を計測し、下記式を用いて $[\eta]$ を計算した。

$$[\eta] = \left[\left\{ \frac{1 + 4H \times (t/t_0 - 1)}{2HC} \right\}^{1/2} - 1 \right] \quad 30$$

t : ポリマー溶液の落下秒数 (s)

t₀ : 溶媒の落下秒数 (s)

H : ハギンズ定数 (0.33)

C : 濃度 (g/dl)

【0024】【実施例1】

(PETオリゴマー) テレフタル酸1モルとエチレングリコール1.2モルの組成比で、240~265℃の温度で、連続的に生成する水を除去しながら、直接エステル化反応を行い、オリゴマーを得た。 $[\eta] = 0.115$ で、テレフタル酸反応率=96.0%である。このPETオリゴマー150gから得られるPETポリマーの理論収量は、142.5gである。

【0025】(液相重縮合) ステンレス製攪拌翼を備えた1リットルバイレックスガラス製重合管に、真空乾燥機を組み合わせて、容器内を1 torr以下の減圧下にできるようにした。また、重合管内を窒素雰囲気下できるように窒素ラインを備え付けた。重合管を直接オイルバスに浸漬することで、常温から280℃まで昇温できるようにした。

【0026】上記のように準備した重合管中に、PETオリゴマー150gと、触媒として90重量%乳酸水溶液0.99gに室温で溶解させた0.01gのGeO₂を加えて、窒素置換した後に、280℃のオイルバスに重合管ごと浸漬し、窒素雰囲気下で内容物を融解させた。続いて、攪拌しながら重合管内を1 torrまで減圧し、280℃、1 torrで、エチレングリコールおよび副生物を連続的に除去しながら、液相重縮合を行った。減圧開始より3時間30分で、重合管内を窒素で復圧し、重縮合を終了させPETポリマーを得た。GeO₂=0.0129モル%/TPA、乳酸共重合量=1.33モル%/TPA、乳酸/Ge (モル比)=103.5の場合、PETポリマーの $[\eta]$ は、0.73であった。

【0027】【実施例2】触媒として、4.5重量%乳酸水溶液9.99gに室温で溶解させた0.01gのGeO₂を加えた以外は、実施例1と全く同様にして、PETポリマーを得た。GeO₂=0.0129モル%/TPA、乳酸共重合量=0.673モル%/TPA、乳酸/Ge (モル比)=52.2の場合、PETポリマーの $[\eta]$ は、0.64であった。

【0028】【実施例3】触媒として、50重量%グリコール酸水溶液1.99gに室温で溶解させた0.01gのGeO₂を加えた以外は、実施例1と全く同様にしてPETポリマーを得た。GeO₂=0.0129モル%/TPA、グリコール酸共重合量=1.76モル%/TPA、グリコール酸/Ge (モル比)=136.8の場合、PETポリマーの $[\eta]$ は、0.70であった。

【0029】【比較例1】触媒として、エチレングリコール1.99gに室温で溶解させた0.01gのGeO₂を加えた以外は、実施例1と全く同様にしてPETポリマーを得た。GeO₂=0.0129モル%/TPA、共重合成成分がない場合、PETポリマーの $[\eta]$ は、0.60であった。

【0030】【比較例2】触媒として、蒸留水1.99gに室温で溶解させた0.01gのGeO₂を加えた以外は、実施例1と全く同様にしてPETポリマーを得た。GeO₂=0.0129モル%/TPA、共重合成成分がない場合、PETポリマーの $[\eta]$ は、0.61であった。

【0031】【比較例3】50重量%3-ヒドロキシプロピオン酸水溶液1.99gに0.01gのGeO₂を室温で溶解させて、触媒を調製しようとしたが、ほとんど溶解しなかったため重縮合を中止した。

【0032】【比較例4】触媒として、4.5重量%シュウ酸水溶液9.99gに室温で溶解させた0.01gのGeO₂を加えた以外は、実施例1と全く同様にしてPETポリマーを得た。GeO₂=0.0129モル%/TPA、シュウ酸共重合量=0.673モル%/TPA、シュウ酸/Ge (モル比)=52.2の場合、PE

Tポリマーの $[\eta]$ は、0.59であった。

【0033】[比較例5]触媒として、90%乳酸水溶液0.97gに室温で溶解させた0.03gのテトラブチルチタネート（以下TBTと略す）を加えた以外は、実施例1と全く同様にしてPETポリマーを得た。TBT=0.0119モル%/TPA、乳酸共重合量=1.31モル%/TPA、乳酸/Ti（モル比）=109.8の場合、PETポリマーの $[\eta]$ は、0.45であった。

【0034】[比較例6]90重量%乳酸水溶液0.99gに0.01gの Sb_2O_3 を室温で溶解させて、触媒を調製しようとしたが、ほとんど溶解しなかったため重縮合を中止した。

【0035】[比較例7]触媒として、エチレングリコール1.99gに室温で溶解させた0.01gの GeO_2 を加え、さらに90%乳酸水溶液を0.99gを加えて、乳酸と GeO_2 が共存した状態で重縮合を行ったこ

と以外は、実施例1と全く同様にしてPETポリマーを得た。 GeO_2 =0.0129モル%/TPA、乳酸共重合量=1.33モル%/TPA、乳酸/Ge（モル比）=103.5で、 GeO_2 を乳酸に溶解させずに別々に添加した場合、PETポリマーの $[\eta]$ は、0.54であった。

【0036】[比較例8]触媒を全く添加せずに、PETオリゴマーのみで重縮合を行ったこと以外は、実施例1と全く同様にしてPETポリマーを得た。PETポリマーの $[\eta]$ は、0.34であった。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、減圧下で液相重縮合反応を行って芳香族ポリエステルを製造する際に、特定の脂肪族オキシカルボン酸の水溶液に溶解させたゲルマニウム化合物を重縮合触媒として使用することによって、重縮合時間を短縮することが可能となり、また、製造サイクルの短縮によるコストダウンが可能となった。